

02

Особенности спектров низкоэнергетических ионов неона, рассеянных от поверхности фосфида галлия

© А.Б. Толстогузов^{1,3}, С.Ф. Белых², Г.П. Гололобов³,
Д.В. Суворов³

¹ Centre for Physics and Technological Research (CeFITec), Dept. de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT), Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal

² МАТИ — Российский государственный технологический университет им. К.Э.Циолковского, Москва

³ Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань
E-mail: a.tolstoguzov@fct.unl.pt

Поступило в Редакцию 4 марта 2016 г.

Методом масс-сепарированного низкоэнергетического ионного рассеяния впервые проведены детальные исследования спектров ионов Ne^+ , рассеянных на угол 120° от поверхности GaP в диапазоне энергий 0.4–1.96 keV. Было обнаружено, что в спектрах, помимо пиков упругих бинарных соударений Ne^+/P и Ne^+/Ga , присутствует пик распыленных ионов неона, а также широкий пик („горб“), энергия которого слабо зависит от энергии первичных ионов, а интенсивность значительно возрастает с ростом этой энергии. По нашему мнению, основной вклад в этот пик дают ионы неона, испытавшие многократные соударения с атомами галлия и фосфора на поверхности и в более глубоких слоях образца и сохранившие заряд за счет процессов реионизации.

Спектроскопия низкоэнергетического ионного рассеяния (Low-Energy Ion Scattering — LEIS) [1,2] основана на энергетическом анализе ионов инертных газов (He^+ , Ne^+ , Ar^+) с энергиями $E_0 = 0.3\text{--}5\text{ keV}$, упруго рассеянных на угол $\theta \geq 90^\circ$ в результате бинарных соударений с атомами на поверхности. В настоящее время LEIS переживает второе рождение за счет разработки фирмой ION-TOF установки Qtac¹⁰⁰ [3] с времяпролетной фильтрацией рассеянных ионов по массе. В литературе такая модификация LEIS называется высокочувствительной спектроскопией низкоэнергетического ионного рассеяния (High Sensitivity Low-

Energy Ion Scattering — HS-LEIS). LEIS и HS-LEIS успешно применялись для анализа металлов и сплавов, оксидов, термоэлектронных катодов, наночастиц, ионных жидкостей, катализаторов, минералов и других объектов [1–5]. Вместе с тем число публикаций, посвященных исследованиям полупроводниковых соединений, в том числе $A^{III}B^V$, и процессов на их поверхности, весьма незначительно (см. ссылки в обзоре [2]), несмотря на научную и практическую значимость этих материалов. Одной из причин, по нашему мнению, является утверждение об осциллирующем характере энергетической зависимости интенсивности ионов неона, рассеянных от поверхности галлия и индия, как в чистых металлах, так и в составе различных соединений. Характер таких осцилляций должен определяться химическим окружением рассеивающих центров, т.е. являться матрично-зависимым, что затрудняет количественную интерпретацию экспериментальных данных, в том числе с калибровкой по эталонам. На самом же деле осцилляции ионного выхода были экспериментально обнаружены только при рассеянии Ne^+ от галлия и индия в чистых металлах, оксидах, нитридах и полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ [6]. Наши исследования Ga и In [7], а также соединений GaP, GaAs, InP и InAs [8] показали монотонный характер изменения ионного выхода Ne^+ с энергией 0.6–1.6 keV, рассеянного на 120° от поверхности этих металлов и соединений. При этом в энергетических спектрах был обнаружен дополнительный широкий пик („горба“) в диапазоне относительных энергий $E_1/E_0 = 0.2–0.4$, где E_1 — энергия рассеянных ионов неона. Интенсивность „горба“ зависела от E_0 , и он был особенно ярко выражен для фосфидов галлия и индия.

Целью данной работы является детальное исследование особенностей спектров рассеяния низкоэнергетических ионов Ne^+ от поверхности фосфида галлия. По сравнению с предыдущей работой [8] был расширен диапазон энергий первичных ионов и проанализированы энергетические зависимости интенсивности и положения всех пиков, входящих в состав спектров. В литературе такие данные отсутствуют. Отметим, что в 80-е годы большая работа по исследованию полупроводниковых соединений и процессов формирования тонких пленок различных металлов на их поверхности [9] была проведена методом спектроскопии обратнорассеянных ионов низких энергий (СОРИНЭ) в Научно-исследовательском технологическом институте (НИТИ, Рязань) в группе С.С. Волкова. Однако основные результаты этих исследований были опубликованы в ведомственных журналах и закрытых научно-технических отчетах, в настоящее время труднодоступных читателям в России и за рубежом.

Монокристаллические образцы GaP (100) были приготовлены в Институте физики микроструктур (ИФМ РАН, Н. Новгород), а экспериментальные исследования проводились в Istituto per l'Energetica e le Interfasi (CNR IENI, Padua, Italy) методом масс-сепарированного низкоэнергетического ионного рассеяния (Mass-resolved Ion Scattering Spectrometry — MARISS) [10–12] с фильтрацией анализируемых ионов не только по энергии, но и по массе (по отношению массы к заряду m/q), что позволяло улучшить форму спектров за счет разделения вклада от распыленных и рассеянных ионов. Пучок первичных ионов Ne^+ (без масс-сепарации) создавался ионным источником IQE 12/38. Угол падения к поверхности образцов был равен $\psi = 30^\circ$, а угол рассеяния — $\theta = 120^\circ$. Рассеянные и распыленные ионы анализировались в плоскости падения первичного пучка в узком телесном угле $\Delta\Omega \sim 10^{-4}$ sr квадрупольным масс-энергоанализатором Hiden EQS 1000 [12]. Измерения проводились в стационарных условиях после аморфизации поверхности образцов, когда интенсивности всех пиков переставали зависеть от времени бомбардировки. Контроль чистоты поверхности осуществлялся *in situ* методом масс-спектрометрии вторичных ионов с использованием того же масс-энергоанализатора Hiden EQS 1000. Вакуум в аналитической камере в процессе измерений был не хуже 10^{-7} Pa.

На рис. 1 представлены спектры $^{20}\text{Ne}^+$, полученные при бомбардировке поверхности GaP ионами Ne^+ с энергией 400 eV (a), 1170 eV (b) и 1960 eV (c). Спектры $^{22}\text{Ne}^+$, также входящего в состав первичного ионного пучка (отношение природной распространенности изотопов $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \sim 10.3$), отличались от спектров, представленных на рис. 1, только меньшей интенсивностью. Экспериментальные данные не подвергались дополнительной обработке (сглаживанию, вычитанию фона и т.п.), а шкала интенсивности нормировалась на величину тока первичных ионов, измеренного в цепи образца с подавлением вклада от вторичной ионно-электронной эмиссии.

На спектрах (рис. 1) можно выделить 4 основных пика. Пик SP, расположенный вблизи нулевой энергии E_1 , — это пик ионов неона, имплантированных в исследуемый образец, а затем распыленных в процессе измерений. Отметим, что этот пик можно наблюдать только в режиме MARISS [10,11], так как при обычном энергетическом анализе (LEIS и СОРИНЭ) он подавляется более интенсивными пиками распыленных ионов основного материала образца и поверхностных загрязнений. Два пика, обозначенные $^{20}\text{Ne}^+/\text{P}$ и $^{20}\text{Ne}^+/\text{Ga}$, представляют собой пики ионов неона, упруго рассеянных на угол $\theta = 120^\circ$

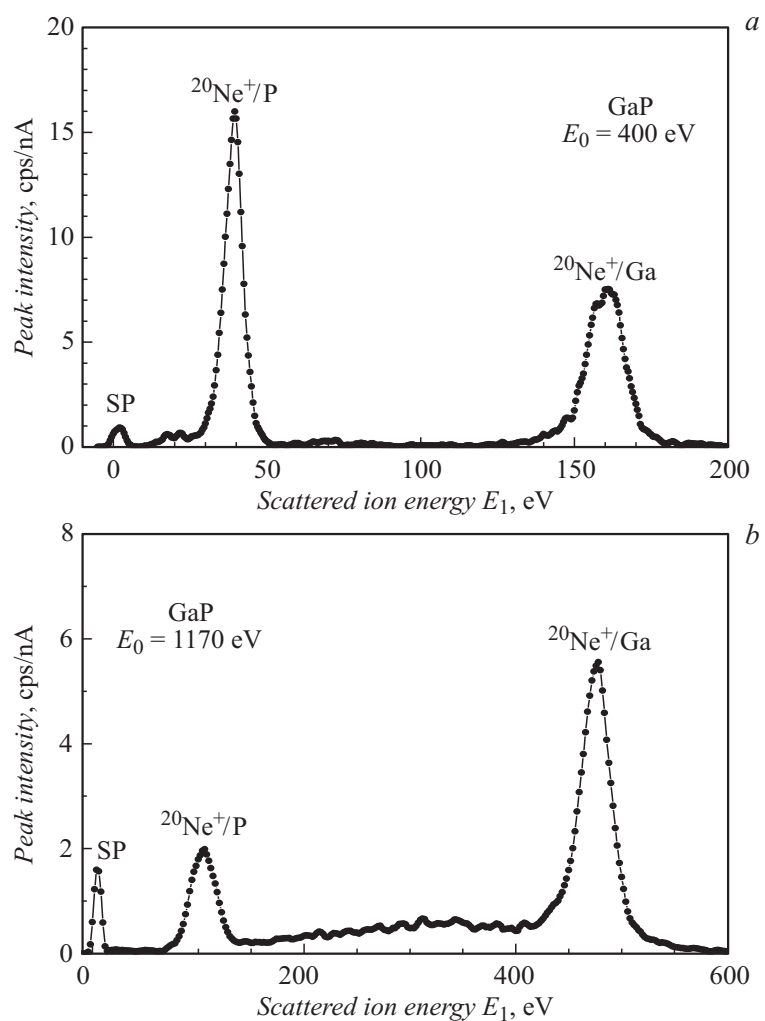


Рис. 1. Спектры ионов $^{20}\text{Ne}^+$, рассеянных на угол $\theta = 120^\circ$ от поверхности GaP при разных энергиях первичных ионов, eV: *a* — 400, *b* — 1170, *c* — 1960.

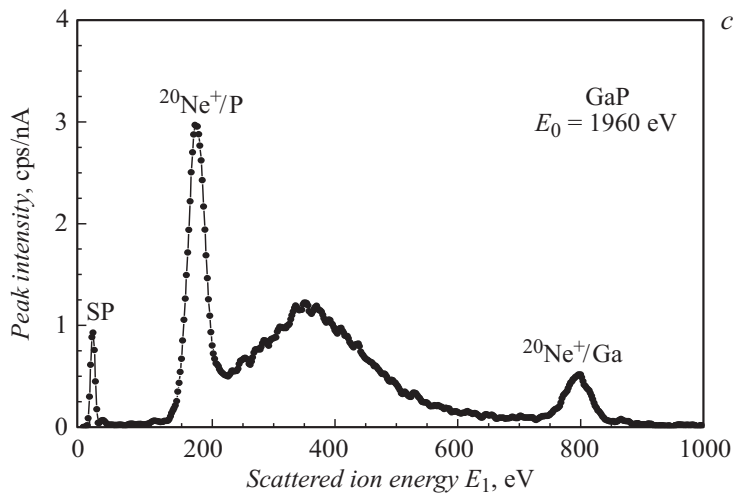


Рис. 1 (продолжение).

соответственно от атомов фосфора и галлия. И, наконец, между этими пиками расположен широкий „горб“ (Hump), особенно интенсивный для энергии первичных ионов $E_0 = 1960$ eV.

Зависимости относительной энергии E_1/E_0 , соответствующей максимальной интенсивности пиков, от энергии первичных ионов E_0 представлены на рис. 2. Энергетическое положение пика распыленных ионов SP практически не зависит от энергии E_0 , так как природа этого пика обусловлена каскадным механизмом распыления. Относительные энергии пиков рассеянных ионов соответствуют значениям E_1/E_0 , рассчитанным по модели упругих бинарных соударений (см., например, [1])

$$E_1/E_0 = \left(\frac{\cos \Theta + \sqrt{\alpha^2 - \sin^2 \Theta}}{1 + \alpha} \right)^2 = K, \quad (1)$$

где $\alpha = M_1/M_0$ — отношение масс атома поверхности и первичного иона, K — кинетический фактор. Формула приведена для $\alpha > 1$, что соответствует условиям данного эксперимента. Незначительные отклонения экспериментальных значений K , представленных на рис. 2, от расчетных, особенно в области малых энергий первичных ионов, могли быть связаны с погрешностями измерений этих энергий и угла

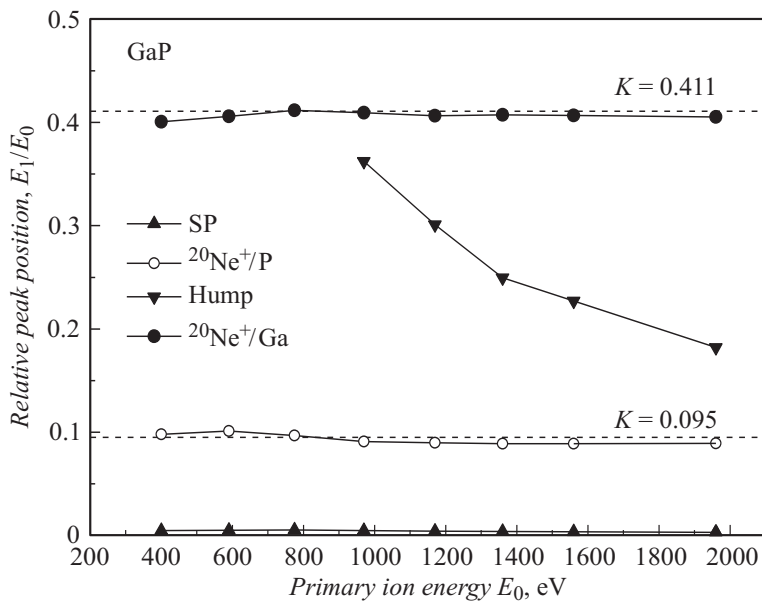


Рис. 2. Зависимости относительной энергии пиков E_1/E_0 от энергии первичных ионов.

рассеяния. Что касается „горба“, обозначенного на рис. 2 как Hump, то его энергия слабо зависит от E_0 , что не укладывается в рамки модели бинарных упругих соударений, упомянутой выше.

Зависимости интегральной интенсивности всех пиков от энергии E_0 представлены на рис. 3. Данные, полученные для $^{20}\text{Ne}^+/\text{Ga}$, соответствуют ранее опубликованным зависимостям амплитудной интенсивности для чистого галлия, его фосфида и арсенида [8]. В принципе, форма этой кривой может быть объяснена разным характером энергетической зависимости основных физических факторов, влияющих на интенсивность рассеянных ионов, а именно вероятности сохранения заряда рассеянных ионов, которая возрастает с ростом E_0 , и дифференциального сечения рассеяния, которое убывает с ростом E_0 . Но на рис. 3 видно, что уменьшение интенсивности пика рассеяния $^{20}\text{Ne}^+/\text{Ga}$ сопровождается одновременным ростом интенсивности пика рассеяния $^{20}\text{Ne}^+/\text{P}$, „горба“ и пика распыленных ионов. Особенно заметно увеличение интенсивности „горба“, обозначенного на рис. 3 как

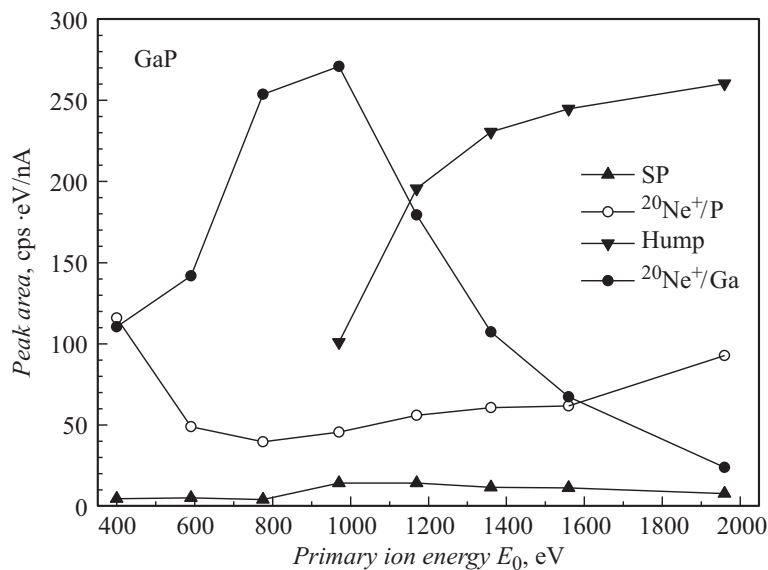


Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности пиков от энергии первичных ионов.

Hump. Можно предположить, что при увеличении E_0 часть первичных ионов после соударения с атомом галлия испытывает как минимум еще одно соударение с атомом фосфора, которое сопровождается потерей их энергии. При том атомы фосфора, участвующие в таких соударениях, могут быть расположены как на поверхности, так и в более глубоких слоях. Важным моментом является сохранение заряда рассеянными частицами, например, за счет реионизации [13], которая становится эффективной при расстояниях минимального сближения взаимодействующих частиц менее 0.4 \AA [7]. Более глубокое проникновение первичных частиц должно сопровождаться увеличением интенсивности пика распыленных ионов неона SP, что и наблюдается на рис. 3.

Исследования рассеяния ионов Ne^+ с энергией E_0 в диапазоне $0.4\text{--}1.96 \text{ keV}$ на угол $\theta = 120^\circ$ от поверхности GaP, выполненные в режиме масс-энергосепарации, впервые позволили выявить сложную структуру спектров, включающих в себя не только пики бинарных упругих соударений Ne^+/P и Ne^+/Ga , но и пик распыленных ионов неона, а также широкий „горб“, энергетическое положение которого

слабо зависит от энергии первичных ионов. Этот пик становится заметно выраженным при $E_0 > 1 \text{ keV}$. По нашему мнению, основной вклад в „горб“ дают ионы неона, испытавшие многократные соударения с атомами галлия и фосфора на поверхности и в более глубоких слоях образца и сохранившие заряд за счет процессов реионизации. Таким образом, при энергиях $E_0 > 1 \text{ keV}$ в режиме масс-энергосепарации рассеянных ионов появляется возможность проведения неразрушающего послойного анализа приповерхностных слоев полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$, а анализ самого верхнего слоя наиболее эффективен при энергиях первичных ионов менее 600 eV .

Авторы выражают благодарность Н.Н. Дроздову (ИФМ РАН) за предоставленные образцы фосфида галлия и С. Pagura (CNR IENI) за возможность проведения экспериментальных исследований в его лаборатории. Работа была выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Государственного задания проведения научно-исследовательских работ (код проекта 3087).

Список литературы

- [1] *Машикова Е.С., Молчанов В.А.* Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1995.
- [2] *Brongersma H., Draxler M., Deridder M., Bauer P.* // Surf. Sci. Rep. 2007. V. 62. P. 63.
- [3] *Brongersma H., Grehl T., van Hal P.A.* et al. // Vacuum. 2010. V. 84. P. 1005.
- [4] *Téllez H., Aguadero A., Druce J.* et al. // J. Anal. At. Spectrom. 2014. V. 29. P. 1361.
- [5] *Druce J., Ishihara T., Kilner J.* // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 893.
- [6] *Rush T.W., Erickson R.L.* // Inelastic Ion-Surface Collisions. New York: Academic Press, 1977. P. 73.
- [7] *Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C., Greenwood C.L.* // Surf. Sci. 2003. V. 531. P. 95.
- [8] *Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2004. V. 217. P. 246.
- [9] *Аристархова А.А., Волков С.С., Трухин В.В., Шуппе Г.Н.* // Поверхность. 1990. № 11. С. 107.
- [10] *Wittmaack K.* // Surf. Sci. 1996. V. 345. P. 110.
- [11] *Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C.* // Surf. Sci. 1999. V. 441. P. 213.
- [12] *Tolstogouзов A., Daolio S., Pagura C., Greenwood C.L.* // Int. J. Mass Spectrom. 2002. V. 214. P. 327.
- [13] *Sasaki M., Scanlon P.J., Ermolov S., Brongersma H.H.* // Nucl. Instrum. Meth. B. 2002. V. 190. P. 127.